

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-25618

⑤ Int. Cl.⁴
C 03 C 11/00
C 03 B 32/00
// C 03 C 3/091

識別記号 庁内整理番号
6674-4G
6674-4G
6674-4G

⑭ 公告 昭和62年(1987)6月4日

発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 多孔性ガラスの製造方法

⑯ 特 願 昭56-23772

⑰ 公 開 昭57-140334

⑱ 出 願 昭56(1981)2月17日

⑲ 昭57(1982)8月30日

⑲ 発 明 者 中 島 忠 夫 宮崎市大字塩路501番
⑲ 発 明 者 黒 木 裕 一 宮崎市太田4丁目4番16号 外園家
⑲ 出 願 人 宮 崎 県
⑲ 代 理 人 弁理士 三 枝 英二 外3名
審 査 官 吉 田 敏 明

1

⑳ 特許請求の範囲

1 CaO8~25重量%、B₂O₃8~30重量%、SiO₂45~70重量%およびAl₂O₃5~15重量%を必須成分とする基礎ガラスを600~800°Cの範囲内の一定温度で2~48時間熱処理した後、0.5~2規定濃度の塩酸、硝酸または硫酸溶液に70~90°Cで浸漬することにより酸可溶成分を抽出することを特徴とする多孔性ガラスの製造方法。

2 CaO8~25重量%、B₂O₃8~30重量%、SiO₂45~70重量%およびAl₂O₃5~15重量%を必須成分とする基礎ガラスを600~800°Cの範囲内の一定温度で2~48時間熱処理し、次いで0.5~2規定濃度の塩酸、硝酸または硫酸溶液に70~90°Cで浸漬することにより酸可溶成分を抽出して得た多孔性ガラスを0.01~0.05規定濃度の水酸化ナトリウム溶液により30°C以下で処理してガラス中の細孔に残留するシリカゲルを除去することを特徴とする多孔性ガラスの製造方法。

発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、多孔性ガラスの製造方法に関し、更に詳しくは、CaO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃系ガラスの易分相性を利用して分離した二相中の一方を酸により溶解除去することによつて、ガラスに多孔構造を形成させる方法に関する。

従来技術

Na₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラスにおいては、高い酸質成分とNa₂O-B₂O₃成分とが分相を生ずる

2

ので、分相したガラスを酸溶液で処理してNa₂O-B₂O₃成分を溶出させ、多孔性高い酸ガラスを得る方法が知られている(米国特許第2106744号及び第2215039号)。しかしながら、この公知の系においては、Al₂O₃が存在すると分相が著しく抑制されるので、Al₂O₃含有量は、最大限4~5重量%(以下単に%とする)程度に抑制されている。従つて、使用するガラス原料に大巾な制限があり、例えばシラスとして知られている南九州産の火山灰に含まれる安価な火山ガラスを使用することは出来ない。更に、上記の公知の系では、基礎ガラスの組成が単純である為、原料の組成変動の影響を受けやすく、又、得られる多孔性ガラスは化学的耐久性に劣る等の問題点も存在する。

発明の構成

本発明者は、Al₂O₃含有量に対する制約の少ない多孔性ガラスを得るべく種々研究を重ねた結果、Al₂O₃含有量が5~15%にも達するにもかかわらず、或る新たな組成のCaO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃系ガラスが分相現象を呈することを見出し、本発明を完成するにいたつた。即ち、本発明は、下記の方法に係るものである:

(1) CaO8~25重量%、B₂O₃8~30重量%、SiO₂45~70重量%およびAl₂O₃5~15重量%を必須成分とする基礎ガラスを600~800°Cの範囲内の一定温度で2~48時間熱処理した後、0.5~2規定濃度の塩酸、硝酸または硫酸溶液に70~90°Cで浸漬することにより酸可溶成分を抽出するこ

とを特徴とする多孔性ガラスの製造方法（以下これを本願第一発明とする）。

更に、本発明者の研究によれば、本願第一発明により得られた多孔性ガラスを水酸化ナトリウム溶液により処理する場合には、ガラス中の細孔に残留するシリカゲルが除去され、多孔性ガラスの細孔容積が著しく増大することが見出された。即ち、本発明は、更に下記の方法にも係る：

- (2) CaO 8～25重量%、 B_2O_3 8～30重量%、 SiO_2 45～70重量%および Al_2O_3 5～15重量%を必須成分とする基礎ガラスを600～800°Cの範囲内の一定温度で2～48時間熱処理した後、0.5～2規定濃度の塩酸、硝酸または硫酸溶液に70～90°Cで浸漬することにより酸可溶成分を抽出して得た多孔性ガラスを0.01～0.05規定濃度の水酸化ナトリウム溶液により30°C以下で処理してガラス中の細孔に残留するシリカゲルを除去することを特徴とする多孔性ガラスの製造方法（以下これを本願第二発明とする）。

本発明で使用するCaO- B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 系基礎ガラスの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、第1図に示すフローダイヤグラムに従って以下の様にして製造される。即ち、基礎ガラスの重量を100%とした場合にCaO 8～25%、 B_2O_3 8～30%、 SiO_2 45～70%および Al_2O_3 5～15%となる様に石灰、ほう酸、けい砂およびアルミナを調合し、良く混合した後、混合物をガラス溶融用ろつぽに入れ、約1100°Cでか焼し、原料を分解して溶融させ、次いで温度を約1350～1500°Cに上昇させ、4時間後に溶融を完了する。次いで、溶融物を氷水中に投下するか又は型に鑄込んで急冷することにより、基礎ガラスが得られる。

本発明においては、上記基礎ガラスを600～800°Cの範囲内の一定温度で2～48時間熱処理する。この熱処理によりガラス組織に二相分離現象が生じ、透明な基礎ガラスが白濁ないし白色不透明に変化する。同一組成の基礎ガラスを使用する場合、多孔性ガラスの細孔の大きさは、分相のサイズに直接依存するので、熱処理条件の設定は、細孔設計上極めて重要である。本発明で使用する基礎ガラスの組成範囲内では、いずれの組成点においても、以下の事項が成立する。すなわち、熱処理温度を一定として熱処理時間を変化させた場

合、下記式(1)に示す如く、熱処理の経過とともに細孔径は指数関数的に増加する。一方、熱処理時間を一定として熱処理温度を変化させた場合、下記式(2)に示す如く、温度の上昇とともに細孔径は増大する。

$$\ln \bar{r} = 0.51nt + a \quad \dots\dots(1)$$

$$\ln \bar{r} = -E/2RT + b \quad \dots\dots(2)$$

ただし \bar{r} ：平均細孔径（Å）

t：熱処理時間（hr）

T：熱処理温度（°K）

R：気体定数

E：活性化エネルギー（kcal/mole）

a, b：組成によつてきまる定数

従つて、上記式(1)又は(2)を利用することにより、基礎ガラスの熱処理条件を決定すれば良い。

次いで、上述の如くして熱処理された分相ガラスを0.5～2規定濃度の塩酸、硝酸または硫酸に浸漬し、70～90°Cの温度で加熱する。かくして、分相ガラス中の酸に可溶な分離相であるほう酸カルシウム相が溶出し、多孔構造を有するガラスが製造される。

この様にして得られた多孔性ガラスでは、ほう酸カルシウム相中に分配された SiO_2 が、酸処理時の加水分解によつてゲル化し、細孔内に残留することがある。この場合、これらの SiO_2 ゲルのために、多孔性ガラスの細孔容積は、基礎ガラスの組成および熱処理条件から予測されるそれよりも小さくなるので、細孔容積のより大きい多孔性ガラスを得るためには、 SiO_2 ゲルを取り除く必要がある。従つて、本願第二発明では、本願第一発明により得られた SiO_2 ゲル含有多孔性ガラスを0.01～0.05規定濃度の水酸化ナトリウムに30°C以下で浸漬し、 SiO_2 ゲルをけい酸ナトリウムとして抽出する。処理温度は、常温又はその近傍とすることが好ましい。水酸化ナトリウム濃度が高過ぎたり、処理温度が高過ぎる場合には、多孔性シリカ骨格そのものを損なうおそれがある。

なお、本発明においては、基礎ガラスの原料の一部としてシラスの如き火山灰等に含まれる火山ガラスを使用するのが有利である。 SiO_2 及び Al_2O_3 源となる火山ガラスは、原料のガラス化速度を増大させるとともに、原料コストを大巾に低減させる。又、火山ガラスに含まれる不純物のほ

5

とんどは、ほう酸カルシウム相に分配され、酸により溶出するので、多孔性ガラスの性能に実質的に影響を与えない。

発明の効果

- (1) Al_2O_3 含有量に対する制約が大巾に緩和されたので、広範囲の原料を使用し得る。
- (2) 従つて、シラスを代表例とする火山灰に由来する安価な火山ガラスを使用する場合には、多孔性ガラスの物性を害うことなく、大巾なコスト低減が可能である。
- (3) Al_2O_3 含有量が高いので、化学的耐久性に優れている。
- (4) 四元系成分を必須成分とする基礎ガラスを使用するので、原料の組成変動の影響を受けにくい。

実施例

以下、実施例を示し、図面を参照しつつ本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

実施例 1

基礎ガラスの組成が第2図に示す分相域に属するA、B及びCの3点となるように、ほう酸、石灰及びシラスに含まれる火山ガラスを調合する。調合された原料をよく混合し、1100°Cで焼し、1400°Cで4時間溶融した後、熔融物を氷水に投下急冷する。得られた基礎ガラスを700°Cで24時間熱処理した後、熱処理物を粉碎して60~120メッシュ留分をとり、これを2N-HClに浸漬して70°Cで4時間保持する。

次いで、上記酸処理物を0.05N-NaOHにより30°Cで処理した後、再度2N-HClに浸漬し、水洗し、乾燥する。かくして、第3図に示す細孔分布を有する多孔性ガラスNo. 1、No. 2およびNo. 3が得られる。

これ等の多孔性ガラスの細孔特性値は、第1表に示す通りである。

実施例 2

実施例1と同様にして調製した第2図のB点に相当する組成の基礎ガラスを700°C、750°Cおよび800°Cで24時間熱処理した後、実施例1と同様にして多孔性ガラスを得る。得られた3種の多孔性ガラスの電子顕微鏡写真を第4図として示し、細孔の分布状態を第5図に示す。また、これ等ガラスの細孔特性値は、第2表に示す通りである。

6

第 1 表

項目 \ No	1	2	3
組成	A	B	C
細孔容積 (mg/g)	0.703	0.763	1.393
気孔率 (%)	64	66	78
平均細孔半径(Å)	103	209	350
比表面積 (m ² /g)	170	83	101

第 2 表

項目 \ No	2	4	5
組成	B	B	B
細孔容積 (mg/g)	0.763	0.500	0.446
気孔率 (%)	66	56	53
平均細孔半径(Å)	209	1740	14600
比表面積 (m ² /g)	83	8	1

実施例 3

実施例1と同様にして調製した第2図のC点に相当する組成の基礎ガラスを700°Cで24時間熱処理した後、2N-HClに浸漬し、70°Cに加温してリーチングを行なう。この酸処理後の多孔性ガラスの細孔容積は、第6図にNo. 6として示す様に0.430 (ml/g)程度であるのに対し、該多孔性ガラスを実施例1と同様にしてアルカリ処理すると、第6図にNo. 3として示す様にその細孔容積は、1.393 (ml/g)にも達し、3.3倍の改善効果が認められる。

両ガラスの細孔特性値を第3表に示す。

第 3 表

項目 \ No	3	6
組成	C	C
細孔容積 (ml/g)	1.393	0.430
気孔率 (%)	78	52
平均細孔半径(Å)	350	211
比表面積 (m ² /g)	101	118

実施例 4

ほう酸、石灰及びシラスに含まれる火山ガラスの割合を種々調整して、 Al_2O_3 が9%（一定）であり、且つ CaO 、 B_2O_3 及び SiO_2 の割合が種々異なるガラスを調製し、その分相域を調べたところ、第2図に示すものとはほぼ同様の結果が得られた。

また、 Al_2O_3 が9%であつて、第2図のA点、B点及びC点に夫々相当する $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ の量比を有する3種の基礎ガラスを使用して、実施例1と同様の手順で多孔性ガラスⅠ、Ⅱ及びⅢを得た後、細孔特性を調べたところ、第1表の多孔性ガラスNo. 1、No. 2及びNo. 3に類似する結果が得られた。

実施例 5

Al_2O_3 が6%であつて、第2図のA点、B点及びC点に夫々相当する $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ の量比を有する3種の基礎ガラスを使用して、実施例1と同様の手順で多孔性ガラスⅣ、Ⅴ及びⅥを得た後、細孔特性を調べたところ、第1表の多孔性ガラスNo. 1、No. 2及びNo. 3に類似する結果が得られた。

実施例4及び5に示す結果から、 Al_2O_3 の量が本発明の範囲内で変動しても、 $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ の量比が同じ場合には、多孔性ガラスの物性には、大きな変動は生じないことが明らかである。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明による多孔性ガラスの製造方法の一例を示すフローダイアグラムである。第2図は、 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス（但し Al_2O_3 12%）における分相域を枠で囲んで示す組成図である。第3図は、実施例1で得た3種の多孔性ガラスの細孔分布（微分）を示すグラフである。第4図は、実施例2で得た3種の多孔性ガラスの電子顕微鏡写真である。第5図は、実施例2で得た多孔性ガラスの細孔分布を示すグラフである。第6図は、実施例3で得られた酸処理後の多孔性ガラスとこれを更にアルカリ処理した多孔性ガラスの細孔分布（積分）とを対比して示すグラフである。

第 1 図

